

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Februar 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/018128 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 67/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008341

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2005 (02.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 038 976.4 10. August 2004 (10.08.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EIPPER, Andreas** [DE/DE]; Von Sturmfederstr. 30a, 67067 Ludwigshafen (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **WEISS, Carsten** [DE/DE]; Leuschnerstrasse 42, 67063 Ludwigshafen (DE). **STUMBE, Jean-Francois** [FR/FR]; 10, rue de Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR).

(74) Anwalt: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

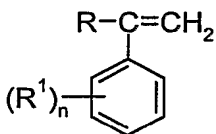
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLOWABLE POLYESTER MOLDING COMPOUNDS COMPRISING ASA/ABS AND SAN

(54) Bezeichnung: FLIESSFÄHIGE POLYESTERFORMMASSEN MIT ASA/ABS UND SAN



(I)

(57) Abstract: Thermoplastic molding compounds comprising: A) 10 to 98.99 % by weight of at least one thermoplastic polyester, B) 0.01 to 50 % by weight of B1) at least one highly branched or hyperbranched polycarbonate having an OH number ranging from 1 to 600 mg KOH/g of the polycarbonate (according to DIN 53240, part 2), or B2) at least one highly branched or hyperbranched type A_xB_y polyester, wherein x is at least 1.1 and y is at least 2.1, or the mixtures thereof, C) 1 to 60 % by weight of at least one graft polymer, constituted of: c₁) 20 to 80 % by weight

of a graft base from a rubber-elastic polymer on the basis of alkyl acrylates having 1 to 8 C atoms in the alkyl group and having a glass transition temperature of below 10 °C, c₂) 20 to 80 % by weight of a graft base from c₂₁) 60 to 95 % by weight of styrene or substituted styrenes of the general formula (I), wherein R represents an alkyl group having 1 to 8 C atoms or a hydrogen atom, and R¹ represents an alkyl group having 1 to 8 C atoms, and n is 1, 2 or 3, and c₂₂) 5 to 40 % by weight of at least one unsaturated nitrile, D) 0 to 60 % by weight of a copolymer from: d₁) 60 to 95 % by weight of styrene or substituted styrenes of the general formula (I) or the mixtures thereof, d₂) 5 to 40 % by weight of at least one unsaturated nitrile, E) 0 - 60 % by weight of other additives, whereby the sum of the weight percentages of components A) to E) adds up to 100 %.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen, enthaltend: A) 10 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, B) 0,01 bis 50 Gew.-% B1) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder B2) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen C) 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus: c₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C c₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus: c₂₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I), worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und c₂₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, D) 0 bis 60 Gew.-% eines Copolymerisats aus: d₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen d₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, E) 0 - 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.



WO 2006/018128 A1

Fließfähige Polyesterformmassen mit ASA/ABS und SAN

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

B) 0,01 bis 50 Gew.-%

10

B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder

15

B2) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1

oder deren Mischungen

20

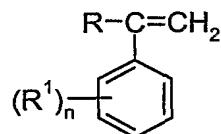
C) 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus

c₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C

25

c₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

c₂₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



I

30

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

35

c₂₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

D) 0 bis 60 Gew.-% eines Copolymerisats aus

d₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen

d₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

5

E) 0 – 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

10 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, sowie die hierbei erhältlichen Formkörper.

15 Polycarbonate werden üblicherweise aus der Reaktion von Alkoholen mit Phosgen oder aus der Umesterung von Alkoholen oder Phenolen mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten erhalten. Technisch bedeutend sind aromatische Polycarbonate, die zum Beispiel aus Bisphenolen hergestellt werden, aliphatische Polycarbonate spielen vom Marktvolumen her gesehen bisher eine untergeordnete Rolle. Siehe dazu auch Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Bd. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser-Verlag, München 1992, Seiten 118 - 119.

20 Die beschriebenen aliphatischen Polycarbonate sind in der Regel linear oder aber mit einem geringen Verzweigungsgrad aufgebaut. So beschreibt die US 3,305,605 die Verwendung fester linearer Polycarbonate mit einer Molmasse oberhalb 15000 Da als Weichmacher für Polyvinylpolymere.

25 Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden üblicherweise zu Thermoplasten niedermolekulare Additive zugegeben. Die Wirkung derartiger Additive ist jedoch stark beschränkt, da z.B. die Abnahme der mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung der Zugabemenge des Additivs nicht mehr tolerierbar ist.

Definiert aufgebaute, hochfunktionelle Polycarbonate sind erst seit kurzer Zeit bekannt.

35 S. P. Rannard und N. J. Davis, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11729, beschreiben die Herstellung von perfekt verzweigten dendrimeren Polycarbonaten durch Reaktion von Carbonylbisimidazol als Phosgen-analoger Verbindung mit Bis-hydroxyethylamino-2-propanol. Synthesen zu perfekten Dendrimeren sind vielstufig, daher kostenintensiv und für die Übertragung in einen industriellen Maßstab eher ungeeignet.

40 D.H. Bolton und K. L. Wooley, Macromolecules 1997, 30, 1890, beschreiben die Herstellung von hochmolekularen, sehr starren hypervverzweigten aromatischen Polycar-

bonaten durch Umsetzung von 1,1,1-Tris(4'-hydroxy)phenylethan mit Carbonylbisimidazol.

Hyperververzweigte Polycarbonate lassen sich auch gemäß WO 98/50453 herstellen.

- 5 Nach dem dort beschriebenen Verfahren werden Triole wiederum mit Carbonylbisimidazol umgesetzt. Es entstehen zunächst Imidazolide, die dann intermolekular zu den Polycarbonaten weiterreagieren. Nach der genannten Methode fallen die Polycarbonate als farblose oder blassgelbe gummiartige Produkte an.
- 10 Die genannten Synthesen zu hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonaten weisen folgende Nachteile auf:
- a) die hyperverzweigten Produkte sind entweder hochschmelzend oder aber gummiartig, dadurch wird eine spätere Verarbeitbarkeit deutlich eingeschränkt.
 - 15 b) während der Reaktion freiwerdendes Imidazol muß aufwändig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.
 - c) die Reaktionsprodukte enthalten immer terminale Imidazolid-Gruppen. Diese Gruppen sind labil und müssen über einen Folgeschritt z.B. in Hydroxylgruppen umgewandelt werden.
 - 20 d) Carbonyldiimidazol ist eine vergleichsweise teure Chemikalie, die die Einsatzstoffkosten stark erhöht.

- 25 Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden üblicherweise zu teilkristallinen Thermoplasten niedermolekulare Additive zugegeben. Die Wirkung derartiger Additive ist jedoch stark beschränkt, da z.B. die Abnahme der mechanischen Eigenschaften ab einer bestimmten Zugabemenge des Additivs nicht mehr tolerierbar ist.

- 30 Aus der WO-97/45474 sind Thermoplastzusammensetzungen bekannt, welche dendrimere Polyester als AB₂-Molekül in einem Polyester enthalten. Hierbei reagiert ein mehrfunktioneller Alkohol als Kernmolekül mit Dimethylpropionsäure als AB₂-Molekül zu einem dendrimeren Polyester. Dieser enthält nur OH-Funktionalitäten am Ende der Kette. Nachteilig an diesen Mischungen ist die hohe Glastemperatur der dendrimeren Polyester, die vergleichsweise aufwändige Herstellung und vor allem die schlechte Löslichkeit der Dendrimere in der Polyestermatrix.

- 35 Gemäß der Lehre der DE-A 101 32 928 führt die Einarbeitung derartiger Verzweiger mittels Konfektionierung und Nachkondensation in fester Phase zu einer Verbesserung der Mechanik (Molekulargewichtsaufbau). Nachteilig an der beschriebenen Verfahrensvariante ist die lange Herstellzeit sowie bereits oben aufgeführten nachteiligen
- 40 Eigenschaften.

In den DE 102004 005652.8 und DE 102004 005657.9 wurden bereits neue Additive zur Fließverbesserung für Polyester vorgeschlagen.

5 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine gute Fließfähigkeit und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

10 Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 98,99, bevorzugt 30 bis 97,99 und insbesondere 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters, welcher verschieden von B) ist.

15 Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

20 Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-,
25 i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

30 Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,
35 Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol
40 oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis
5 zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem
10 Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der
15 DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise
20 in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls
25 in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 30 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder der Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 35 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat
40 vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das

Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

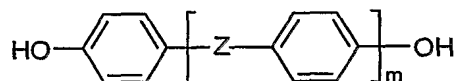
- 5 Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

- 10 Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

- 15 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

- 20 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



- 25 in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

- 30 Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- Dihydroxydiphenyl,
 Di-(hydroxyphenyl)alkan,
 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
 Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
 35 Di-(hydroxyphenyl)ether,
 Di-(hydroxyphenyl)keton,
 di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
 α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
 Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol

Resorcin und
Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

5

4,4'-Dihydroxydiphenyl,
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
10 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
15 2,2-Di-(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
3,4'-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

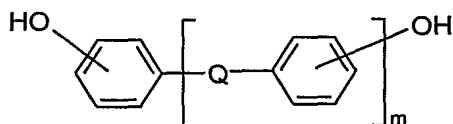
20

oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und
vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis
25 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen
Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester ver-
wendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in
30 der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte er-
hältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden
werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis
35 von Diphenolen der allgemeinen Formel



worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkyl-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine
C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder

-SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

5

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-

10

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

15

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

20

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

25

Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

30

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

35

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

40

- Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der
- 5 Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.
- 10 Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.
- 15 Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

- 20 Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 und insbesondere 0,7 bis 10 Gew.-%, B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates, mit einer OH-Zahl von 1 bis 600, vorzugsweise 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mgKOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) oder mindestens eines hyperverzweigten Polyesters als Komponente B2) oder deren Mischungen wie nachstehend erläutert.
- 25

- Unter hyperverzweigten Polycarbonaten B1) werden im Rahmen dieser Erfindung un-
vernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl
30 strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952,
35 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

- Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.
- 40

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30 und ist definiert als

$$DB = \frac{T+Z}{T+Z+L} \times 100\%,$$

(wobei T die mittlere Anzahl der terminalen Monomereinheiten, Z die mittlere Anzahl der verzweigten Monomereinheiten und L die mittlere Anzahl der linearen Monomereinheiten in den Makromolekülen der jeweiligen Stoffe bedeuten).

Vorzugsweise weist die Komponente B1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt insbesondere von -80°C bis $+140^\circ\text{C}$, vorzugsweise von -60°C bis 120°C (gemäß DSC, DIN 53765).

Insbesondere beträgt die Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100000.

Die Komponente B1) ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder

ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung

sowie

- b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionalen, hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonat,

5 wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

10 Als Ausgangsmaterial kann Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen eingesetzt werden, wobei organische Carbonate bevorzugt sind.

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (A) der allgemeinen Formel $RO(CO)_nOR$ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder
15 aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest.

20 Insbesondere werden einfache Carbonate der Formel $RO(CO)_nOR$ eingesetzt; n beträgt vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion
25 von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic
30 Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.
35

Beispiele für Carbonate, bei denen n größer 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonat, wie
40 Di(-t-butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonat wie Di(-t-butyltricarbonat).

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

- 5 Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

- Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Tri-
10 methylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Bis(tri-methylolpropan), Tris(hydroxymethyl)isocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-
15 hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, Bis(tri-methylolpropan) oder Zucker, wie zum Beispiel Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

- Diese multifunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (B') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller
25 eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxyphenyl, Bis-(4-Bis(hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder
35 deren Gemische, Polytetrahydrofuran, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.

- Die Dirole dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen B') zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (B) vom Fachmann je nach den
40 gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt die Menge des oder der Alkohole (B') 0 bis 50 mol-% bezüglich der Gesamtmenge aller

Alkohole (B) und (B') zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 45 mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 35 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 30 mol-%.

5 Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, 15 Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, 20 end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, 25 aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

30 Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate B1) ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weiteren Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als 35 eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (A) und einem Di- oder Polyalkohol (B) ergibt dabei die Anordnung XY_n oder Y_nX , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, 40 die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell „fokale Gruppe“ genannt.

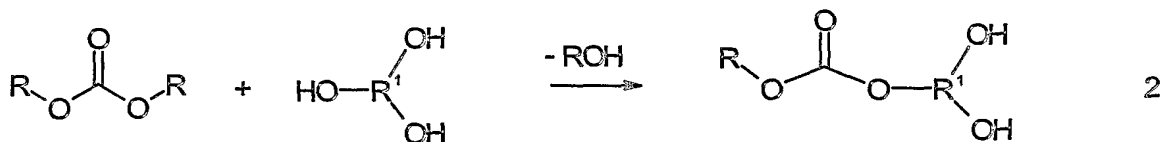
Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.



5

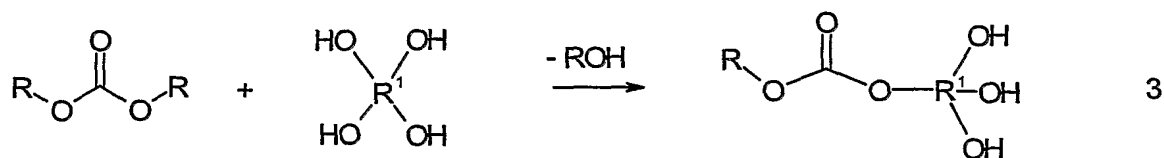
Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₂, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

10



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₃, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

15

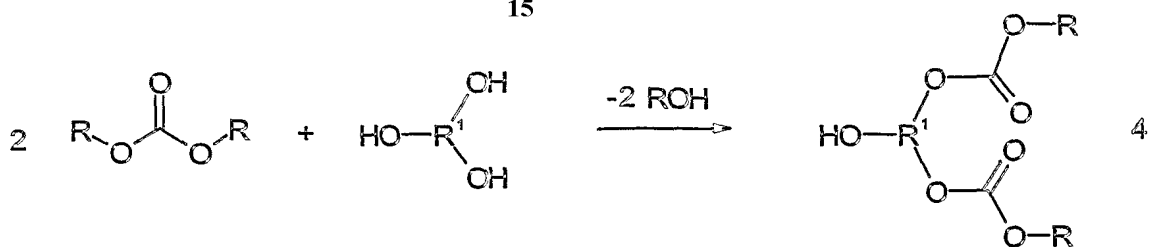


In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und R¹ steht für einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

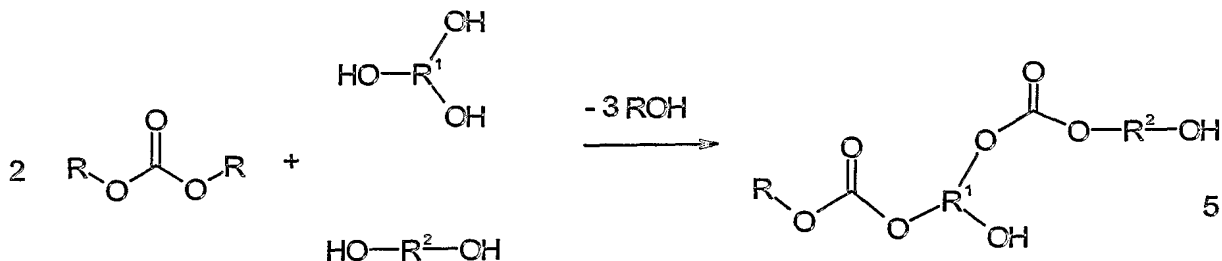
Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X₂Y, fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der Formel 4 haben R und R¹ die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.

25

15



Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarboxonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.



5

In Formel 5 bedeutet R^2 einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und R^1 sind wie vorstehend beschrieben definiert.

- Es können auch mehrere Kondensationsprodukte (K) zur Synthese eingesetzt werden.
- 10 Hierbei können einerseits mehrere Alkohole beziehungsweise mehrere Carbonate eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich durch die Wahl des Verhältnisses der eingesetzten Alkohole und der Carbonate bzw. der Phosgene Mischungen verschiedener Kondensationsprodukte unterschiedlicher Struktur erhalten. Dies sei am Beispiel der Umsetzung eines Carbonates mit einem dreiwertigen Alkohol beispielhaft erläutert. Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 1:1 ein, wie in (II) dargestellt, so erhält man ein Molekül XY_2 . Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:1 ein, wie in (IV) dargestellt, so erhält man ein Molekül X_2Y . Bei einem Verhältnis zwischen 1:1 und 2:1 erhält man eine Mischung von Molekülen XY_2 und X_2Y .

- 20 Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktionalen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei
- 25 60 bis 160°C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

5

Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C freisetzen.

- 10 Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die zum Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

- 20 Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat, Titan-tetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.

- 25 Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.

- 30 Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.

- 35 Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

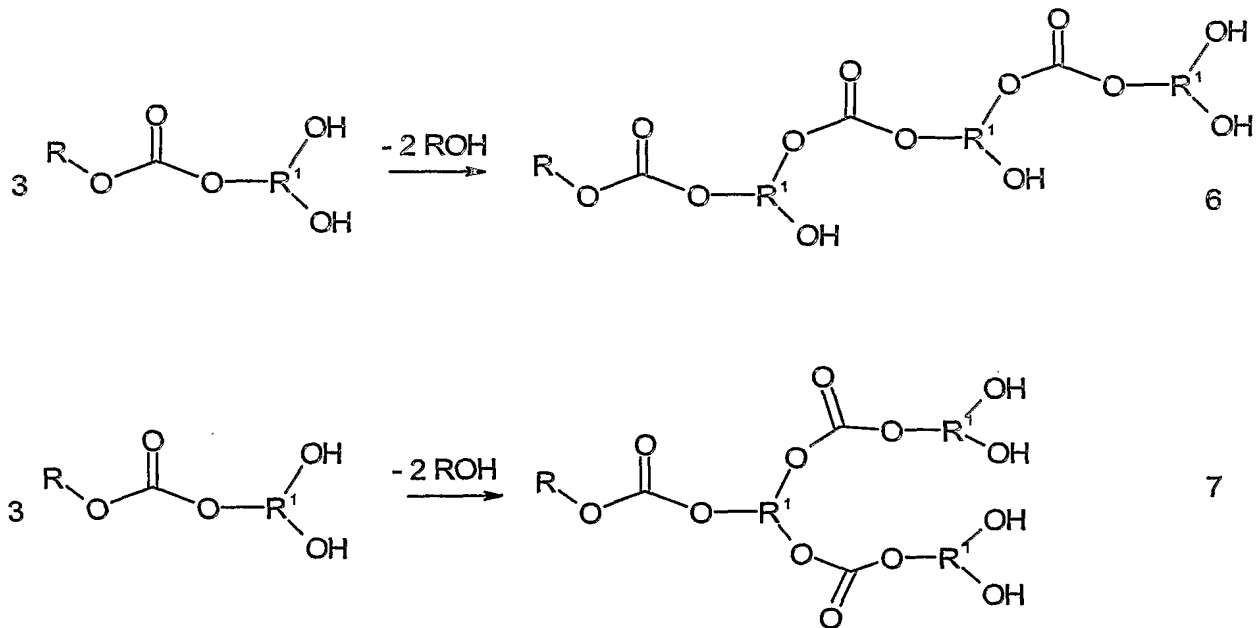
- 40 Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, daß aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Car-

bonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.

5

Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.

10



In Formel 6 und 7 sind R und R' wie vorstehend definiert.

15 Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.

20 Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, bei basischen z.B. durch Zugabe von Lewissäuren oder Protonensäuren.

25 In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschtem Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di-

oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zu-
meist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar,
in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder konti-
nuierlich betrieben werden.

10

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls
durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte
nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt gestrippt, das heißt,
von niedermolekularen, flüchtigen Verbindungen befreit. Dazu kann nach Erreichen
des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator optional deaktiviert und die niedermo-
lekularen flüchtigen Bestandteile, z.B. Monoalkohole, Phenole, Carbonate, Chlorwas-
serstoff oder leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen destillativ, gegebe-
nenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Luft,
gegebenenfalls bei vermindertem Druck, entfernt werden.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Poly-
carbonate neben den bereits durch die Reaktion erhaltenden funktionellen Gruppen
weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des
Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentli-
chen Polykondensation erfolgen.

25

Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die ne-
ben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle
Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten
von den Carbonat-oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

30

Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während
der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen, Carbonatgruppen oder
Carbamoylgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mer-
captogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate
von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Si-
langgruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifika-
tion mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin,
Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-
butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammo-

35

40

niaks, 4-Hydroxy-piperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanol-amin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylen-diamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin verwenden.

5

Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktio-

10

nellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polycarbonate.

15

Durch Zugabe von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, z.B. Terephthalsäure-dimethylester oder Tricarbonsäureester lassen sich Estergruppen erzeugen.

20

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hyperverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.

25

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hoch oder hyperverzweigte Polycarbonate können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

30

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

35

Ein großer Vorteil des Verfahren liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (K) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (K) oder (P) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

40

Als Komponente B2) können die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens eines hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y , enthalten, wobei

- x mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, insbesondere mindestens 2
y mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, insbesondere mindestens 3

beträgt.

5

Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen eingesetzt werden.

10

Unter einem Polyester des Typs A_xB_y versteht man ein Kondensat, das sich aus einem x-funktionellen Molekül A und einem y-funktionellen Molekül B aufbaut. Beispielsweise sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A ($x = 2$) und Glycerin als Molekül B ($y = 3$).

15

Unter hyperv verzweigten Polyestern B2) werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperv verzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

20

Unter „hyperv verzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), das heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt. Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

25

30

Die Komponente B2) weist vorzugsweise ein M_n von 300 bis 30 000, insbesondere von 400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

35

Vorzugsweise weist B2) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester.

40

Die T_g beträgt vorzugsweise von -50°C bis 140°C und insbesondere von -50 bis 100°C (mittels DSC, nach DIN 53765).

Insbesondere solche Komponenten B2) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

- 5 Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist die erfindungsgemäße Komponente B2) erhältlich, u.z. indem man

(a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

10

oder

(b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

15

in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umgesetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist die bevorzugte Herstellmethode.

- 20 Hochfunktionelle hyperverzweigte Polyester B2) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

- 25 Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan-a,w-dicarbonsäure, Dodecan-a,w-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

30

wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

- 35 C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

- 40 C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethylen oder

5 C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

10 Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

15 Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

20 Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen.

25 Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- 25 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- 30 - ferner Mono- und Divinylester sowie
- 35 - gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

40 Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

- 5 Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehen-
- 10 den mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

- Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetra-
- 15 carbonsäure sowie Mellitsäure.

Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

- 20 Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die
- 25 entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- 30 - sowie gemischte Methylethylester.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer ver-
- 35 schiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente B2) zu erhalten.

- Als Diole für Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-
- 40 1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol 1,7-Heptandiol, 1,8-

Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pina-
col, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen-
glykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemi-
sche von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine
ganze Zahl ist und $n = 4$ bis 25 beträgt. Dabei kann eine oder auch beide Hydro-
xylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert
werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethy-
lenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Die Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im A_xB_y -Polyester bei den Varianten
(a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

Die nach Variante (a) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole
können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier
auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv
sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Re-
aktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen
OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Tri-
methylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.

Die nach Variante (a) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber
auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten
aufweisen.

Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf
chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursa-
chen beruhen.

Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches primäre und
sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) arbeitet
man bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) arbeitet
man bevorzugt in Abwesenheit von mono- oder Dicarbonsäuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt.
Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Be-

sonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind als Löse-
mittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie
5 beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyl-
ethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindes-
tens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangs-
materialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens
10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an
eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das
1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die
Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft,
15 weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsge-
schwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern
führt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegen-
wart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der
Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Moleku-
larsieb 4Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Man kann auch während der Reaktion weiteres Was-
ser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Was-
ser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes
25 Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider ein-
setzen.

Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vor-
zugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen
30 oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen,
metallorganischen oder organischen Katalysatoren.

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bei-
spielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure,
35 Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures
Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der
allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OR})_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR})_4$ als saure
anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder ver-
schieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

40 C_1 - C_{10} -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-
Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Di-

methylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

5 C₃-C₁₂-Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Bevorzugt sind die Reste R in Al(OR)₃ bzw. Ti(OR)₄ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

10

Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R₂SnO, wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinndilaurat.

15

Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

20

Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

25

Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 60 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145°C, ganz besonders bevorzugt bis 135°C.

40

Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis

500 mbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt eine bis 8 Stunden.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Weiterhin kann die Komponente B2) in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungsprodukten von Enzymen hergestellt werden (gemäß DE-A 101 63163). Es gehören die erfindungsgemäß umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geolrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, „Biotransformations in organic chemistry“, 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 „Immobilization“ Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr
5 bevorzugt von 65 bis 75°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete
10 Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomergemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

15 Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.
20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten,
25 beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt
30 8 Stunden bis 4 Tage.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete
35 Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hypervverzweigten Polyester, zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hypervverzweigten Polymeren siehe auch:
40 P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Unter "hochfunktionell hypervverzweigt" wird im Zusammenhang mit der

vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of branching), das heißt die mittlere Anzahl von dendritischen Verknüpfungen plus die mittlere Anzahl von Endgruppen pro Molekül 10 – 99,9 %, bevorzugt 20 – 99 %, besonders bevorzugt 30 – 90 % beträgt (siehe dazu H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 5 30).

Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 10 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.

15 Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind carboxy-terminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert.

20 Die Verhältnisse der Komponenten B1) zu B2) betragen vorzugsweise von 1 : 20 bis 20 : 1, insbesondere von 1 : 15 bis 15 : 1 und ganz besonders von 1 : 5 bis 5 : 1, wenn diese in Mischung eingesetzt werden.

Bei den eingesetzten hyperverzweigten Polycarbonaten B1) / Polyestern B2) handelt es sich um Partikel mit einer Größe von 20 – 500 nm. Diese Nanopartikel liegen im Polymerblend fein verteilt vor, die Größe der Partikel im Compound beträgt von 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 – 300 nm. 25 Derartige Compounds sind im Handel als Ultradur® high speed erhältlich.

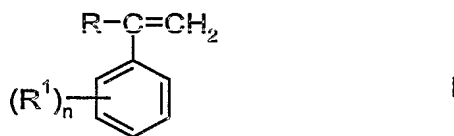
30 Ein oder eine Mischung unterschiedlicher Ppropfcopolymerisate werden als Komponente C) in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, eingesetzt. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 3 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Ppropfcopolymerisates C, welches verschieden von kautschukelastischen Polymerisaten E) ist. 35

Die Ppropfpolymerisate C sind aufgebaut aus

40 c₁) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C

c₂) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

5 c₂₁) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



10 worin R einen C₁- bis C₈-Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, oder Wasserstoff bedeutet und R¹ einen C₁- bis C₈-Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

15 c₂₂) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Für die Pfropfgrundlage c₁ kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb von 0°C, besonders bevorzugt unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z.B. Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können.

20 Bevorzugt sind Pfropfgrundlagen c₁, die aufgebaut sind aus

25 c₁₁) 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat

30 c₁₂) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen

c₁₃) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

35 Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren c₁₃) eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind bei-

spielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).

5

Diese Art von Pfropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

10

Von den Pfropfaufgaben c_2 sind diejenigen bevorzugt, in denen c_{21} Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen und bei c_{22} Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. Als bevorzugte Monomerengemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder α -Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Pfropfaufgaben sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten c_{21} und c_{22} .

15

Die Pfropfgrundlage c_1 der Pfropfpolymerisate C), die aus den Komponenten c_{11} , gegebenenfalls c_{12} , und c_{13} aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 3414 118 beschrieben.

20

Die Herstellung der Pfropfpolymerisate C kann beispielsweise nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

Der Aufbau der Pfropfaufgabe (Pfropfhülle) der Pfropfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen.

25

Im Falle des einstufigen Aufbaues der Pfropfhülle wird ein Gemisch der Monomeren c_{21} und c_{22} in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich 95:5 bis 50:50, vorzugsweise von 90:10 bis 65:35 in Gegenwart des Elastomeren c_1 , in an sich bekannter Weise (vgl. z.B. DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

30

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pfropfhülle c_2 macht die 1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf c_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur Styrol oder substituierte Styrole oder deren Mischungen (c_{21}) verwendet.

35

Die 2. Stufe der Pfropfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf c_2 , aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den Monomeren c_{21} und den Nitrilen c_{22} im Gewichtsverhältnis c_{21}/c_{22} von im allgemeinen 90:10 bis 60:40, insbesondere 80:20 bis 70:30 angewendet.

40

Die Bedingungen der Pffropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, dass Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-OS 2826925 beschrieben.

- 5 Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Pffropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

10

Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, vergrößert, so dass der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Pffropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis 70:30 bis 30:70 eingesetzt.

- 20 Der chemische Aufbau der beiden Pffropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Pffropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

- 25 Mischungen aus den Komponenten, wobei letztere ein grob- und feinteiliges Pffropfpolymerisat aufweisen, sind z.B. in der DE-OS 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus den Komponenten, wobei letztere eine zweistufige Pffropfhülle aufweist, sind aus EP-A 111 260 bekannt.

- 30 Als Komponente D können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E, mindestens eines Copolymerisates auf der Basis von Styrol oder substituierten Styrolen und ungesättigten Nitrilen. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente D in Anteilen von 1 bis 45, insbesondere von 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis E.

- 35 Die Copolymerisate D sind erfindungsgemäß aus

- d₁) 60 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
- 40 d₂) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

aufgebaut.

Die Copolymerisate D sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate D sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus α -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymere gleichzeitig eingesetzt werden.

Die Copolmerisate D sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von B) sind.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

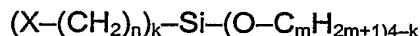
Weitere übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet), welche verschieden von C) sind.

- 5 Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
- 10 Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.
- 15 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe E) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.
- 20 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.
- 25 Mischungen von Glasfasern E) mit Komponente B) im Verhältnis von 1 : 100 bis 1 : 2 und bevorzugt von 1 : 10 bis 1 : 3 sind insbesondere bevorzugt.

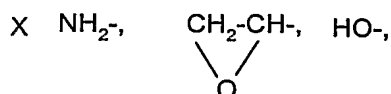
Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

30

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



- 35 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



- n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
- m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden
5 Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf E) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

10 Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-
15 (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

20 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen
25 übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

30 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

35 Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

40 Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

- 5 Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu
1 Gew.-% eingesetzt. Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder
Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischun-
gen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis
32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw.
10 Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzyl-
ester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid
genannt.

15

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethy-
lenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit
einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

- 20 Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenhexafluor-
propylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in-
der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monome-
rer. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag,
1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972)
25 beschrieben.

- Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen
vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von
0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen
30 lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von
fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze
erzielen.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekann-
35 ten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen
Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen
mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt
und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden
und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzuge-
40 geben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

- Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) sowie gegebenenfalls C)/D)/E mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des
- 5 Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Fließfähigkeit bei gleichzeitig guter Mechanik aus.

- 10 Insbesondere ist die Verarbeitung der einzelnen Komponenten (ohne Verklumpung oder Verbackung) problemlos und in kurzen Zykluszeiten möglich, so dass insbesondere dünnwandige Bauteile als Anwendung in Frage kommen.

- Der Einsatz für einen fließverbesserten Polyester ist in nahezu sämtlichen Spritzgussanwendungen denkbar. Die Fließverbesserung ermöglicht eine niedrigere
- 15 Schmelzetemperatur und kann somit zu einer deutlichen Absenkung der gesamten Zykluszeit des Spritzgussprozesses führen (Absenkung der Herstellkosten eines Spritzgussteiles!). Des weiteren sind niedrigere Einspritzdrücke während der Verarbeitung notwendig, so dass eine geringere Gesamtschließkraft am Spritzgusswerkzeug
- 20 benötigt wird (niedrigere Investitionskosten bei der Spritzgussmaschine).

- Neben den Verbesserungen des Spritzgussprozesses kann die Absenkung der Schmelzeviskosität zu deutlichen Vorteilen bei der eigentlichen Bauteilgestaltung führen. So können dünnwandige Anwendungen, die z.B. bisher mit gefüllten Polyester-
- 25 Typen nicht realisierbar waren, über Spritzguss hergestellt werden. Analog hierzu ist bei bestehenden Applikationen durch den Einsatz verstärkter aber leichter fließender Polyester-Typen eine Reduzierung der Wandstärken und somit eine Reduzierung der Teilgewichte denkbar.

- 30 Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen als Hecker, Schalter, Gehäuseteile, Gehäusedeckel, Scheinwerferhintergrund (Bezel), Brausenkopf, Armaturen, Bügeleisen, Drehschalter, Herdknöpfe, Friteusendeckel, Türgriffe, (Rück-)spiegelgehäuse, (Heck-)scheibenwischer, Lichtwellenleiterummantelungen.

- 35 Im E/E-Bereich können mit dem fließverbesserten Polyester Stecker, Steckerteile, Steckverbinder, Kabelbaumkomponenten, Schaltungsträger, Schaltungsträgerkomponenten, dreidimensional spritzgegossene Schaltungsträger, elektrische Verbindungselemente, mechatronische Komponenten oder optoelektronische Bauelemente hergestellt werden.
- 40

Im Auto-Innenraum ist eine Verwendung für Armaturentafeln, Lenkstockschalter, Sitzteile, Kopfstützen, Mittelkonsolen, Getriebe-Komponenten und Tür-module, im Auto-Außenraum für Türgriffe, Frontscheinwerferkomponenten, Außenspiegelkomponenten, Scheibenwischerkomponenten, Scheibenwischerschutzhäuser, Ziergitter, Dachreling, Schiebedachrahmen sowie Karosserieaußenteile möglich.

Für den Küchen- und Haushaltsbereich ist der Einsatz des fließverbesserten Polyester zur Herstellung von Komponenten für Küchengeräte, wie z.B. Friteusen, Bügeleisen, Knöpfe, sowie Anwendungen im Garten-Freizeitbereich, z.B. Komponenten für Bewässerungssysteme oder Gartengeräte möglich.

Im Bereich der Medizintechnik können Inhalatorengehäuse, und deren Komponenten durch fließverbesserte Polyester einfacher realisiert werden.

Durch Transmissionselektronenmikroskopie wurde die Morphologie ausgewählter Compounds untersucht. Es zeigt sich eine gute Dispergierung der Partikel im Blend. Es wurden Partikelgrößen von 20 bis 500 nm beobachtet.

Beispiele

20

Komponente A/1:

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mva/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C.

25

Komponente A/2:

Polyethylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 74,5 ml/g

Herstellvorschrift für die Polycarbonate B)

30

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurde gemäß Tabelle 1 der mehrfunktionelle Alkohol äquimolar mit Diethylcarbonat gemischt und 250 ppm Katalysator (bezogen auf die Menge an Alkohol) zugegeben. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren auf 100°C, bei dem mit * gekennzeichneten Versuch auf 140°C erwärmt, und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Monoalkohols. Nun wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden Kühler getauscht, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 160°C erhöht.

Das abdestillierte Ethanol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, ausgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt (siehe Tabelle 1).

5

Die Reaktionsprodukte wurden anschließend per Gelpermeationschromatographie analysiert, Laufmittel war Dimethylacetamid, als Standard wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet.

10 Tabelle 1:

| | Alkohol | Katalysator | Destillat Ethanolmenge bez. auf Vollumsatz [mol.-%] | Molekulargewicht M_w/M_n | Visk. 23°C [mPas] | OH-Zahl [mg KOH/g] |
|------|------------|--------------------------------|---|----------------------------|-------------------|--------------------|
| B1/1 | TMP x 3 EO | K ₂ CO ₃ | 90 | 5907/2154 | 1810 | 300 |
| B1/2 | Gly x 5 EO | K ₂ CO ₃ | 90 | 8230/2898 | 1570 | 203 |

TMF \triangleq Trimethylolpropan

EO \triangleq Ethylenoxid

Gly \triangleq Glycerin

15 Komponente B2):

Tabelle 2:

| | Monomere | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | OH-Zahl (mg KOH/g) | Säure-Zahl (mg KOH/g) |
|-----|------------------------------|------------|------------|--------------------|-----------------------|
| B 2 | Terephthalsäure und Glycerin | 900 | 2390 | 416 | 0 |

20 Herstellung B2:

1589 g (8.19 mol) Terephthalsäuredimethylester und 628 g (6.83 mol) Glycerin wurden in einem 5-l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 4.4 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als Fascat® 4201, und erhitze mit

25 Hilfe eines Ölbad auf eine Innentemperatur von 140°C. Man legte einen verminderten Druck von 50 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 34 Stunden bei der genannten Temperatur und den genannten Druck gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, man erhielt 1750 g hypervverzweigten Polyester als klare, sehr viskose Flüssigkeit. Die

30 analytischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Komponente C):

Ein Pfropfpolymerisat mit einem Kern/Schaleverhältnis 60:40; wobei der Kern aus 98 Gew.-% n-Butylacrylat und

2 Gew.-% Dicyclopentadicylacrylat und

5 die Hülle aus

75 Gew.-% Styrol

25 Gew.-% Acrylnitril

aufgebaut ist.

10 Komponente D):

SAN-Copolymer aus 67 Gew.-% Styrol und 33 Gew.-% Acrylnitril mit einer VZ von 80 ml/g gemessen bei 23°C als 0,5 gew.-%ige Lösung in DMF gemäß DIN 53726.

Komponente E/1:

15 Glasfasern mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm.

Komponente E/2:

Pentaerythritetrastearat

20 Herstellung der Formmassen

Die Komponenten A) bis E) wurde auf einem Zweisechneckenextruder bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgussmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

25 Das Granulat wurde spritzgegossen in Schulterstäbe nach ISO 527-2 und ein Zugversuch durchgeführt. Des weiteren wurden Schlagzähigkeit nach ISO 179-2 bestimmt, Viskosität (Lösungsmittel für PBT nach DIN 53728 Phenol/1,2-Dichlorbenzol (1:1) ISO 1628), MVR (ISO 1133) sowie das Fließverhalten getestet.

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3:

| Komponenten | 1V | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| A/1 [Gew.-%] | 41,2 | 40,2 | 40,2 | 40,2 | 40,2 | 40,2 | 40,2 |
| A/2 [Gew.-%] | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| B1/1 [Gew.-%] | - | - | - | - | - | 1 | 2 |
| B1/2 [Gew.-%] | - | - | - | 1 | 2 | - | - |
| B2 [Gew.-%] | - | 1 | 2 | - | - | - | - |
| C [Gew.-%] | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| D [Gew.-%] | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| E/1 [Gew.-%] | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| E/2 [Gew.-%] | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| VZ [g/l] | 101 | 95 | 91 | 95,7 | 85,2 | 94 | 88 |
| MVR (275°C; 2,16 kg) | 43 | 87 | 129 | 53,7 | 79 | 61 | 108 |
| | | | | | | | |
| Mechanik: | | | | | | | |
| E-Modul [N/mm] | 8639 | 8597 | 8602 | 8524 | 8211 | 8561 | 8286 |
| Bruchdehnung [%] | 2,4 | 2,1 | 1,7 | 2,4 | 2,1 | 2,3 | 2 |
| Spannung bei Max [N/mm] | 100 | 97 | 91 | - | - | - | - |
| Charpy-Schlagzähigkeit [kJ/m ²] | 45 | 38 | 33 | 38 | 34 | 37 | 29 |
| | | | | | | | |
| Fließspirale 260°C/80°C 2mm | 43 | 51 | 59 | 51 | 59 | 53,6 | 63 |

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

5 A) 10 bis 98,99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters,

B) 0,01 bis 50 Gew.-%

10 B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder

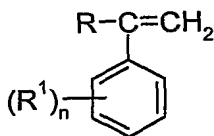
15 B2) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen

C) 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats, aufgebaut aus

20 c₁) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C

25 c₂) 20 bis 80 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

c₂₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



30 worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und

35 c₂₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

D) 0 bis 60 Gew.-% eines Copolymerisats aus

d₁) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen

d₂) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

E) 0 – 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

5

wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

10 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000 g/mol aufweist.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B1) eine Glasübergangstemperatur T_g von -80°C bis 140°C aufweist.

15

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B1) eine Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000 aufweist.

20 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B2) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 300 bis 30000 g/mol aufweist.

25 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente B2) eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis 140°C aufweist.

30 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente B2) eine OH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.

8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente B2) eine COOH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist

35

9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 8, in denen die Komponente B2) wenigstens eine OH-Zahl oder COOH-Zahl größer 0 aufweist.

40 10. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9, in denen das Verhältnis der Komponenten B1) : B2) von 1:20 bis 20: 1 beträgt.

11. Thermoplastischen Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 10, enthaltend

- 5 A) 30 bis 97,99 Gew.-%
 B) 0,01 bis 50 Gew.-%
 C) 1 bis 60 Gew.-%
 D) 1 bis 45 Gew.-%
12. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.
- 10 13. Fasern, Folien und Formkörper jeglicher Art, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2 June 2004 (2004-06-02) paragraph '0128! - paragraph '0148!; claims; examples | 1-13 |
| E | WO 2005/075563 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18 August 2005 (2005-08-18) cited in the application page 23, line 1 - page 24, line 22; claims; examples | 1-13 |
| E | WO 2005/075565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18 August 2005 (2005-08-18) cited in the application page 24, line 4 - page 25, line 24; claims; examples | 1-13 |
| | ----- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2005

Date of mailing of the international search report

06/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat^l Application No
PCT/EP2005/008341

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 01/38436 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; WEBER, MARTIN; HECKMANN, WALTER) 31 May 2001 (2001-05-31) the whole document ----- | 1-13 |
| A | DE 101 36 911 A1 (BUEHLER AG, UZWIL) 20 February 2003 (2003-02-20) claims; examples ----- | 1-13 |
| A | WO 02/32982 A (AVECIA B.V; AVECIA LIMITED; OVERBEEK, GERARDUS, CORNELIS; TENNEBROEK,) 25 April 2002 (2002-04-25) claims; examples ----- | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/008341

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1424360 | A | 02-06-2004 | DE 10255044 A1 | 03-06-2004 |
| WO 2005075563 | A | 18-08-2005 | DE 102004005657 A1 | 25-08-2005 |
| WO 2005075565 | A | 18-08-2005 | DE 102004005652 A1 | 25-08-2005 |
| WO 0138436 | A | 31-05-2001 | AU 1279001 A | 04-06-2001 |
| | | | DE 19956539 A1 | 31-05-2001 |
| | | | EP 1232215 A1 | 21-08-2002 |
| | | | US 6894112 B1 | 17-05-2005 |
| DE 10136911 | A1 | 20-02-2003 | NONE | |
| WO 0232982 | A | 25-04-2002 | AU 9399301 A | 29-04-2002 |
| | | | EP 1337577 A1 | 27-08-2003 |
| | | | US 2004030031 A1 | 12-02-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/008341

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L67/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 1 424 360 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2. Juni 2004 (2004-06-02) Absatz '0128! - Absatz '0148!; Ansprüche; Beispiele | 1-13 |
| E | WO 2005/075563 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18. August 2005 (2005-08-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 23, Zeile 1 - Seite 24, Zeile 22; Ansprüche; Beispiele | 1-13 |
| E | WO 2005/075565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; EIPPER, ANDREAS; BRUCHMANN, BERND; SCHERZER,) 18. August 2005 (2005-08-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 24, Zeile 4 - Seite 25, Zeile 24; Ansprüche; Beispiele | 1-13 |
| | ----- --/-- ----- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitz, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen
PCT/EP2005/008341

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | WO 01/38436 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; WEBER, MARTIN; HECKMANN, WALTER) 31. Mai 2001 (2001-05-31) das ganze Dokument ----- | 1-13 |
| A | DE 101 36 911 A1 (BUEHLER AG, UZWIL) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Ansprüche; Beispiele ----- | 1-13 |
| A | WO 02/32982 A (AVECIA B.V; AVECIA LIMITED; OVERBEEK, GERARDUS, CORNELIS; TENNEBROEK,) 25. April 2002 (2002-04-25) Ansprüche; Beispiele ----- | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008341

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| EP 1424360 | A | 02-06-2004 | DE | 10255044 A1 | 03-06-2004 |
| WO 2005075563 | A | 18-08-2005 | DE | 102004005657 A1 | 25-08-2005 |
| WO 2005075565 | A | 18-08-2005 | DE | 102004005652 A1 | 25-08-2005 |
| WO 0138436 | A | 31-05-2001 | AU | 1279001 A | 04-06-2001 |
| | | | DE | 19956539 A1 | 31-05-2001 |
| | | | EP | 1232215 A1 | 21-08-2002 |
| | | | US | 6894112 B1 | 17-05-2005 |
| DE 10136911 | A1 | 20-02-2003 | KEINE | | |
| WO 0232982 | A | 25-04-2002 | AU | 9399301 A | 29-04-2002 |
| | | | EP | 1337577 A1 | 27-08-2003 |
| | | | US | 2004030031 A1 | 12-02-2004 |